

DIALOG(R) File 352:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012929658

WPI Acc No: 2000-101505/200009

XRAM Acc No: C00-030202

XRPX Acc No: N00-078450

Organic electroluminescent device - where least one of the organic carrier transport layer and the organic luminescent layer contains chelate metal complex

Patent Assignee: SANYO ELECTRIC CO LTD (SAOL)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11339962	A	19991210	JP 98143034	A	19980525	200009 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98143034 A 19980525

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11339962	A	10	H05B-033/14	

Abstract (Basic): JP 11339962 A

NOVELTY - An organic carrier transporting layer and an organic luminescent layer are laid up and formed between a hole injecting electrode and an electron injecting electrode. At least one layer of the organic carrier transporting layer and the organic luminescent layer contains a chelate metal complex.

DETAILED DESCRIPTION - The chelate metal complex has a phenolic hydroxyl gp. as a ligand and a carbonyl gp. Both the groups form a metal ion and a ligand bond.

USE - The organic electroluminescent device is used in display means.

ADVANTAGE - The organic electroluminescent device has no microcrystal deposition. The resulting organic electroluminescent device has superior stability after film deposition, and enhanced durability. The use of the chelate metal complex exerts good luminescent characteristics. The chelate metal complex exerts superior properties as a carrier transporting material, or a luminescent material.

Dwg. 0/2

Title Terms: ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; DEVICE; ONE; ORGANIC; CARRY;
TRANSPORT; LAYER; ORGANIC; LUMINESCENT; LAYER; CONTAIN; CHELATE; METAL;
COMPLEX

Derwent Class: E12; L03; X26

International Patent Class (Main): H05B-033/14

International Patent Class (Additional): C09K-011/06; H05B-033/22

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

06398309 **Image available**
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

PUB. NO.: 11-339962 [JP 11339962 A]
PUBLISHED: December 10, 1999 (19991210)
INVENTOR(s): HAMADA YUJI
 JINNO HIROSHI
APPLICANT(s): SANYO ELECTRIC CO LTD
APPL. NO.: 10-143034 [JP 98143034]
FILED: May 25, 1998 (19980525)
INTL CLASS: H05B-033/14; C09K-011/06; H05B-033/22

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable stabilized light emission at a low voltage while improving the element characteristic of an organic electroluminescent element.

SOLUTION: In an organic electroluminescent element formed by laminating organic carrier transport layers 3, 5 and an organic light emitting layer 4 between a hole filling electrode 2 and an electron filling electrode 6, at least one layer of the organic carrier transport layers 3, 5 and the organic light emitting layer 4 has phenol hydroxide group and carbonyl group as a ligand, and includes a chelate metal complex formed with coordinate bond of both groups and a metal ion.

COPYRIGHT: (C)1999, JPO

?

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-339962

(43)公開日 平成11年(1999)12月10日

(51)Int. Cl. ⁸	識別記号	F I	
H05B 33/14		H05B 33/14	B
C09K 11/06	660	C09K 11/06	660
H05B 33/22		H05B 33/22	B
			D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全10頁)

(21)出願番号 特願平10-143034

(22)出願日 平成10年(1998)5月25日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 浜田 祐次

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 神野 浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

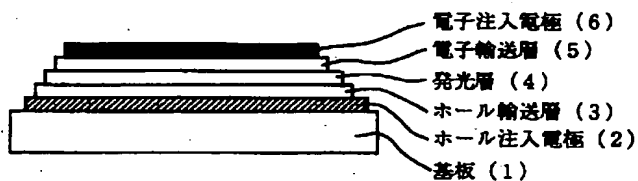
(74)代理人 弁理士 安富 耕二 (外1名)

(54)【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 有機EL素子は、有機材料を主材料に用いているため、素子特性は有機材料の性能に大きく左右され、特に、発光材料、キャリア輸送材料、ホスト材料は重要であるが、従来製膜安定性の優れた特性を持つ材料がなかった。

【解決手段】 有機エレクトロルミネッセンス素子は、ホール注入電極と電子注入電極との間に、有機キャリア輸送層、及び有機発光層が積層形成された有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機キャリア輸送層、及び有機発光層のうち少なくとも1層に配位子としてフェノール性水酸基、及びカルボニル基を有し、この両者の基で金属イオンと配位結合を形成したキレート金属錯体を含むことを特徴とする。



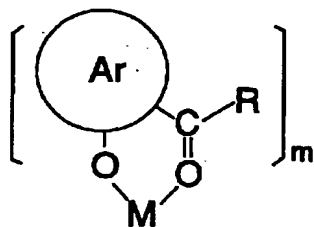
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極と電子注入電極との間に、有機キャリア輸送層、及び有機発光層が積層形成された有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機キャリア輸送層、及び有機発光層のうち少なくとも1層に配位子としてフェノール性水酸基、及びカルボニル基を有し、この両者の基で金属イオンと配位結合を形

成したキレート金属錯体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記キレート金属錯体が化1、或いは化2の分子構造であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

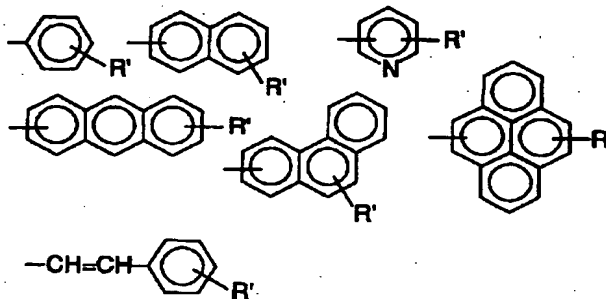
【化1】



M：周期率表II族、及びIII族の金属イオン

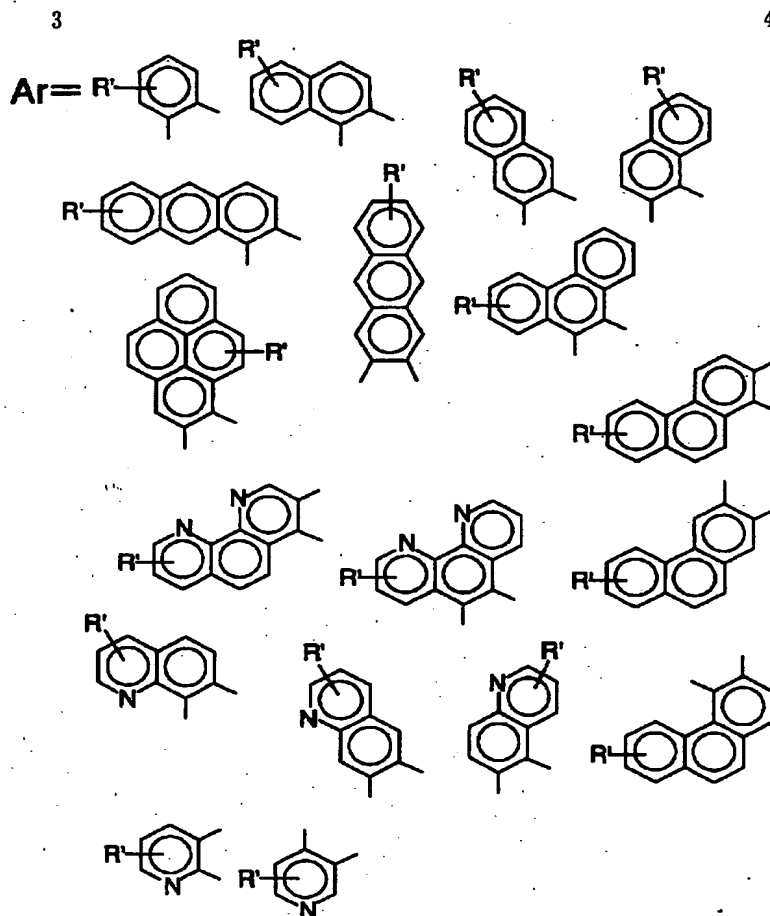
m：周期率表II族の場合は2、
周期率表III族の場合は3

R = $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $-\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$, $-\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$
 $-\text{CN}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ ($n=0-10$)



R' = $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $-\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$, $-\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$
 $-\text{CN}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ ($n=0-10$)

【化2】

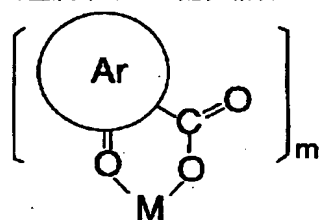


【請求項 3】 ホール注入電極と電子注入電極との間に、有機キャリア輸送層、及び有機発光層が積層形成された有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機キャリア輸送層、及び有機発光層のうち少なくとも 1 層に配位子としてカルボキシル性水酸基、及びカルボニル基を有し、この両者の基で金属イオンと配位結合を

形成したキレート金属錯体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

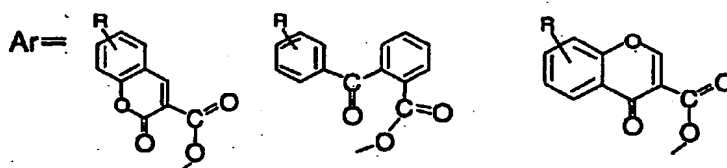
【請求項 4】 前記キレート金属錯体のキレート金属錯体が化 3 の分子構造であることを特徴とする請求項 3 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 3】



M：周期率表II族、及びIII族の金属イオン

m：周期率表II族の場合は 2、
周期率表III族の場合は 3



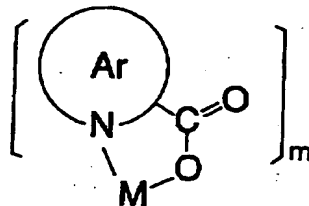
R = -C_nH_{2n+1}, -O(C_nH_{2n+1}), -N(C_nH_{2n+1})₂
-CN, -Cl, -Br, -I (n=0-10)

【請求項 5】 ホール注入電極と電子注入電極との間に、有機キャリア輸送層、及び有機発光層が積層形成された有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記

有機キャリア輸送層、及び有機発光層のうち少なくとも 1 層に配位子としてカルボキシル性水酸基、及び複素環の窒素を有し、この両者の基で金属イオンと配位結合を

形成したキレート金属錯体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 前記キレート金属錯体のキレート金属

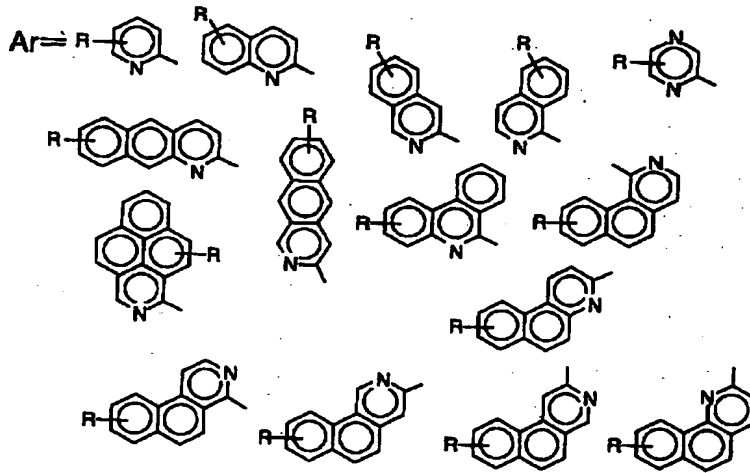


錯体が化4の分子構造であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化4】

M: 周期率表II族、
及びIII族の金属イオン

m: 周期率表II族の場合は2、
周期率表III族の場合は3



R = $-C_nH_{2n+1}$, $-O(C_nH_{2n+1})$, $-N(C_nH_{2n+1})_2$,
 $-CN$, $-Cl$, $-Br$, $-I$ ($n=0-10$)

【請求項7】 前記キレート金属錯体の金属イオンが周期率表II族、あるいはIII族に属することを特徴とする請求項2、4又は6のうちのいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、主として表示手段に用いられる有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機エレクトロルミネッセンス素子(EL)素子は、新しい自己発光型素子として、期待されている。有機EL素子は、図1に示すように3層構造、具体的にはホール注入電極と電子注入電極との間に、ホール輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造(DH構造)のような素子構造、或いは図2に示すように2層構造、具体的にはホール注入電極と電子注入電極との間に、ホール輸送層と発光層とが形成された構造(SH-A構造)、またはホール注入電極と電子注入電極との間に発光層と電子輸送層とが形成された構造(SH-B構造)を有している。

【0003】 一般に前述のホール注入電極としては、金やITO(インジウムスズ酸化物)のような仕事関数の大きな電極材料を用い、一方電子注入電極としては、

Mgのような仕事関数の小さな電極材料を用いる。

【0004】 また、ホール輸送層、発光層、電子輸送層には有機材料が用いられ、ホール輸送層はp型半導体の性質、電子輸送層はn型半導体の性質を有する材料が用いられる。また、発光層は、SH-A構造ではn型半導体の性質、SH-B構造ではp型半導体の性質、DH構造では中性に近い性質を有する材料が用いられる。いずれにしてもホール注入電極から注入されたホールと電子注入電極から注入された電子が、発光層とホール(または電子)輸送層の界面、及び発光層内で再結合して発光するという原理である。

【0005】 従って、発光機構が「衝突励起型発光」である無機EL素子と比べて、有機EL素子は低電圧で発光が可能という特徴を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 然し乍ら、有機EL素子は、有機材料を主材料に用いているため、素子特性は有機材料の性能に大きく左右され、特に、発光材料、キャリア輸送材料、ホスト材料は重要であるが、従来製膜安定性の優れた特性を持つ材料がなかった。

【0007】

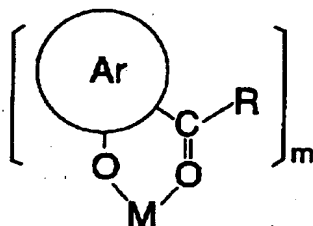
【課題を解決するための手段】 有機エレクトロルミネッセンス素子は、ホール注入電極と電子注入電極との間に、有機キャリア輸送層、及び有機発光層が積層形成さ

れた有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機キャリア輸送層、及び有機発光層のうち少なくとも1層に配位子としてフェノール性水酸基、及びカルボニル基を有し、この両者の基で金属イオンと配位結合を形成したキレート金属錯体を含むことを特徴とする。

【0008】前記キレート金属錯体が化5、或いは化6の分子構造であることを特徴とする。

【0009】

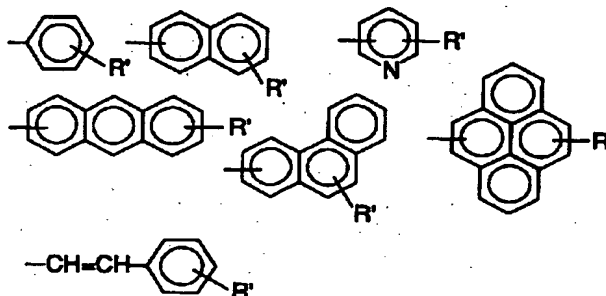
【化5】



M：周期率表II族、
及びIII族の金属イオン

m：周期率表II族の場合は2、
周期率表III族の場合は3

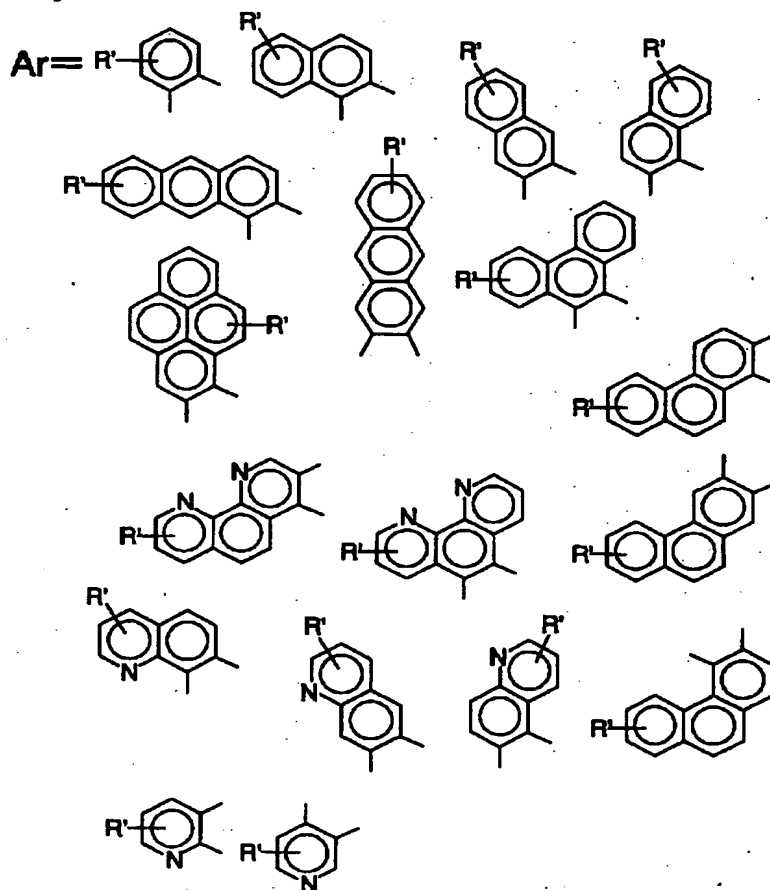
R = $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $-\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$, $-\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$
 $-\text{CN}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ (n=0-10)



R' = $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $-\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$, $-\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$
 $-\text{CN}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ (n=0-10)

【0010】

【化6】



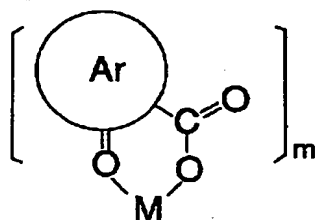
【0011】更に、有機エレクトロルミネッセンス素子は、ホール注入電極と電子注入電極との間に、有機キャリア輸送層、及び有機発光層が積層形成された有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機キャリア輸送層、及び有機発光層のうち少なくとも1層に配位子としてカルボキシル性水酸基、及びカルボニル基を有

し、この両者の基で金属イオンと配位結合を形成したキレート金属錯体を含むことを特徴とする。

【0012】前記キレート金属錯体のキレート金属錯体が化7の分子構造であることを特徴とする。

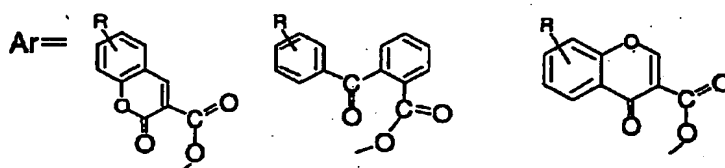
【0013】

【化7】



M：周期率表II族、及びIII族の金属イオン

m：周期率表II族の場合は2、
周期率表III族の場合は3



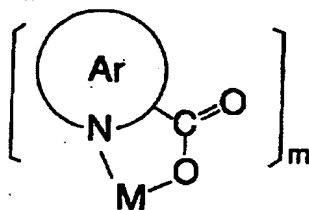
R = $-C_nH_{2n+1}$, $-O(C_nH_{2n+1})$, $-N(C_nH_{2n+1})_2$, $-CN$, $-Cl$, $-Br$, $-I$ (n=0—10)

【0014】また、有機エレクトロルミネッセンス素子は、ホール注入電極と電子注入電極との間に、有機キャリア輸送層、及び有機発光層が積層形成された有機エ

レクトロルミネッセンス素子において、前記有機キャリア輸送層、及び有機発光層のうち少なくとも1層に配位子としてカルボキシル性水酸基、及び複素環の窒素を有

し、この両者の基で金属イオンと配位結合を形成したキレート金属錯体を含むことを特徴とする。

【0015】前記キレート金属錯体のキレート金属錯体



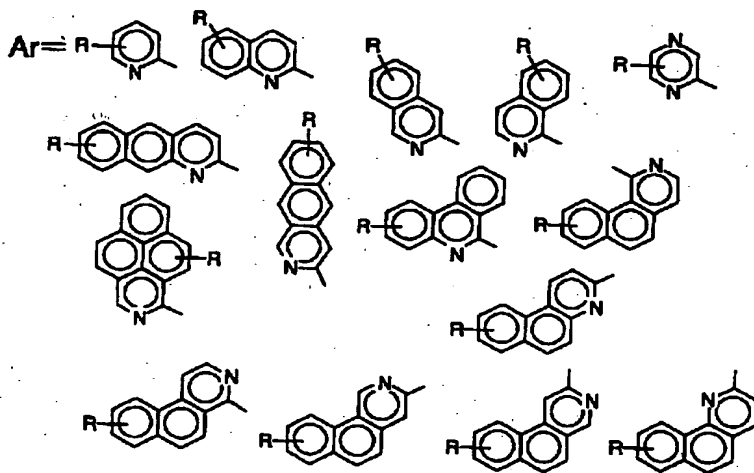
が化8の分子構造であることを特徴とする。

【0016】

【化8】

M: 周期率表II族、
及びIII族の金属イオン

m: 周期率表II族の場合は2、
周期率表III族の場合は3



R = -C_nH_{2n+1}, -O(C_nH_{2n+1}), -N(C_nH_{2n+1})₂
-CN, -Cl, -Br, -I (n=0-10)

【0017】前記キレート金属錯体の金属イオンが周期率表II族、あるいはIII族に属することを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図1、図2、並びに化1乃至化15に基づいて説明する。

【0019】尚、「特許請求の範囲」で用いている「有機キャリア輸送層」は、ホール輸送層(3)、電子輸送層(5)のうちいずれか、又は双方をいう。

<実施の形態1>実施の形態1に係る3層構造有機EL素子の構造を図1に示す。図1において、ガラス基板

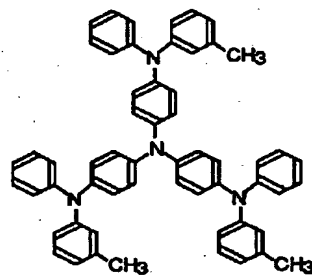
(1)上にインジウムスズ酸化物(ITO)から成るホール注入電極(陽極)(2)、MTDATA(化9)から成るホール輸送層(厚み500Å)(3)、NPD(ホスト材料)(化10)とルブレン(化11)(ドーパント、NPDに対して5重量%)から成る発光層(厚み100Å)(4)、本発明によるキレート金属錯体トリス(ピコリン酸)アルミニウム(以下「Alp3」)(化12)という。)から成る電子輸送層(厚み500Å)(5)、及びMgIn合金(MgとInの重量比率10対1)から成る電子注入電極(陰極)(厚み2000Å)(6)が順次積層形成されている。Alp3は、配位子としてカルボキシル性水酸基、及び複素環であるピリジン環の窒素を

持ったピコリン酸を有し、このピコリン酸とAlイオンで

配位結合を形成したキレート金属錯体である。

【0020】

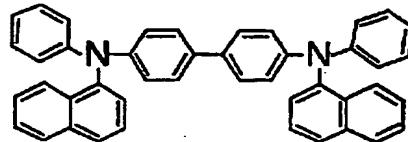
30 【化9】



MTDATA

【0021】

【化10】

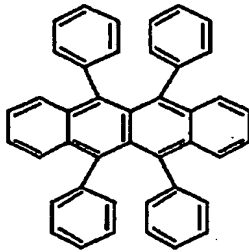


NPD

50 【0022】

13

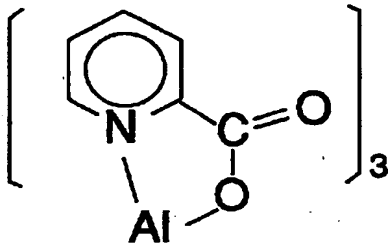
【化 1 1】



ルブレン

【0 0 2 3】

【化 1 2】



Alp3

【0 0 2 4】ここで、前述の 3 層構造有機 EL 素子は以下のようにして作製する。

【0 0 2 5】まず、ガラス基板 (1) 上にインジウムスズ酸化物 (ITO) を形成してホール注入電極 (2) を形成し、そのガラス基板 (1) を中性洗剤により洗浄した後、アセトン中で 20 分間、エタノール中で 20 分間超音波洗浄を行う。

【0 0 2 6】次いで、ガラス基板 (1) を沸騰したエタノール中に約 1 分間入れ、取り出した後、すぐに送風乾燥を行う。この後、ITO から成るホール注入電極

(2) 上にホール輸送層 (3)、発光層 (4)、電子輸送層 (5)、電子注入電極 (6) の順に真空蒸着法にて膜を形成した。尚、これらの蒸着はいずれも真空度 1×10^{-4} Torr、基板温度制御無し の条件下で行う。

【0 0 2 7】この素子の陽極 (ホール注入電極 (2)) をプラス、陰極 (電子注入電極 (6)) をマイナスにバイアスして、電圧を印加すると、電圧 15 V、輝度 2580 cd/m² の高輝度な黄色発光 (発光ピーク波長: 555 nm、色度座標: x=0.456、y=0.528) を得ることができた。

【0 0 2 8】また、この素子を窒素ガス雰囲気中で 1 ヶ月保存した後、同様に順バイアスをかけると、同様な発光を示すことを確認した。

<Alp3 の合成法>ところで、電子輸送層 (5) に用いた Alp3 (化 1 2) は以下の方法で合成を行う。

【0 0 2 9】ピコリン酸 3.82 g (29.4 mmol)、及びトリス (イソプロポキシ) アルミニウム 2g (9.80 mmol) をエタノール 50 ml 中に入れ、窒素ガス雰囲気下で還流させる。

14

1 時間程度還流させると、白色の沈殿物が析出する。この沈殿物を吸引濾過し、乾燥させた後、トレイン・サブレーション法を用いた昇華精製装置 (H. J. Wagner, R. O. Loutfy, and C. K. Hsiao; J. Mater. Sci. Vol. 17, P2781 (1982)) にかけて精製を行った結果、青色の螢光を持った結晶を得る。

<比較の形態 1>実施の形態 1 の素子構造において、電子輸送層に 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole ((株) 同仁化学研究所製) を用いた。

10 その他の材料などの条件は実施の形態 1 と同じである。尚、2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole は電子輸送材料としては既知の材料である (C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, Appl. Phys. Lett., Vol. 55, pp1489, (1989))。

【0 0 3 0】この素子に順バイアスを印加すると、電圧 16 V、輝度 2020 cd/m² の黄色発光を得ることができたが、実施の形態 1 と同様に素子を窒素ガス雰囲気中で 1 ヶ月保存した後、同様に順バイアスをかけると、発光は見られなかった。

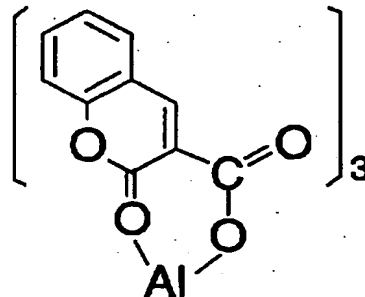
20 【0 0 3 1】この原因を調べるため、素子の発光面を光学顕微鏡で観察した結果、発光面に粒子状の微結晶が多数析出していることがわかった。この微結晶の析出により、素子の有機膜の積層構造が破壊され、発光が起こらなかったものと考える。また、実施の形態 1 の素子を同様に光学顕微鏡観察すると、このような微結晶の析出がまったく見られなかった。

【0 0 3 2】このことにより、この比較の形態 1 による結晶の析出は、2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole から起こっているものと考える。従って、本発明の電子輸送材料 Alp3 は既存の電子輸送材料 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole に比べて、製膜後の安定性が優れており、素子の耐久性向上に有利であるといえる。

<実施の形態 2>実施の形態 2 は、実施の形態 1 の素子構造における電子輸送層に Al(co); (化 1 3) 用いたものである。

【0 0 3 3】

【化 1 3】

Al(co)₃

50 【0 0 3 4】尚、その他の条件は実施の形態 1 と同じで

ある。Al(co)₃は、配位子としてカルボキシル性水酸基、及びカルボニル基を持ったCoumarin-3-carboxylic acidを有し、このCoumarin-3-carboxylic acidとAlイオンと配位結合を形成したキレート金属錯体である。

<Al(co)₃の合成法>ところで、Al(co)₃(化13)は以下の方法で合成を行う。

【0035】Coumarin-3-carboxylic acid 2 g (10.5 mmol)、及びトリス(イソプロポキシ)アルミニウム0.72 g(3.51 mmol)をエタノール50 ml中に入れ、窒素ガス雰囲気下で還流させる。2時間30分還流させると、青色の強い蛍光を有する白色の沈殿物が析出する。この沈殿物を吸引濾過し、乾燥させた後、再結晶して精製を行った。

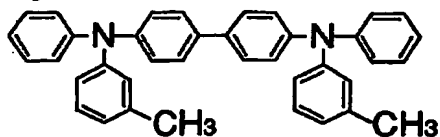
【0036】ところで、この素子の陽極をプラス、陰極をマイナスにバイアスして、電圧を印加すると、電圧14 V、輝度2040 cd/m²の高輝度な黄色発光(発光ピーク波長: 556 nm)を得ることができ、Al(co)₃が電子輸送材料として機能していることがわかった。また、この素子を窒素ガス雰囲気中で1ヶ月保存した後、同様に順バイアスをかけると、同様な発光を示すことを確認し、実施形態1で示した既知の電子輸送材料2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazoleと比較して製膜後の安定性が高いことが分かった。

<実施の形態3>実施の形態3に係る2層構造有機EL素子の構造を図2に示す。

【0037】図2において、ガラス基板(1)上にインジウムスズ酸化物(ITO)から成るホール注入電極(陽極)(2)、TPD(化14)から成るホール輸送層(厚み500 Å)(3)、本発明のAl(ap)₃(化15)から成る発光層(厚み500 Å)(4)、及びMgIn合金(MgとInの重量比率10対1)から成る電子注入電極(陰極)(厚み2000 Å)(6)が順次積層形成されている。Al(ap)₃は、配位子としてフェノール性水酸基、及びカルボニル基を持ったo-ヒドロキシアセトフェノンを有し、このo-ヒドロキシアセトフェノンとAlイオンで配位結合を形成したキレート金属錯体である。

【0038】

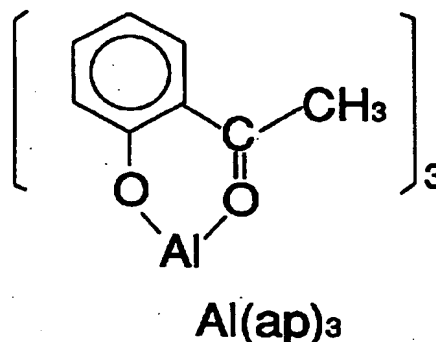
【化14】



TPD

【0039】

【化15】



Al(ap)₃

【0040】この素子において、実施の形態1と同様に順方向に電圧を印加した結果、8 Vで輝度135 cd/m²の白色(色度座標: x=0.277, y=0.369)発光を得ることができた。また、この素子を窒素ガス雰囲気中で1ヶ月保存した後、同様に順バイアスをかけると、同様な発光を示すことを確認し、製膜後の安定性が高いことがわかった。

<Al(ap)₃の合成法>ところで、Al(ap)₃(化15)は以下の方法で合成を行う。o-ヒドロキシアセトフェノン2 g(14.7 mmol)、及びトリス(イソプロポキシ)アルミニウム1 g(4.90 mmol)をエタノール50 ml中に入れ、窒素ガス雰囲気下で還流させる。2時間程度還流させると、黄白色の沈殿物が析出する。この沈殿物を吸引濾過し、乾燥させた後、再結晶して精製を行った。

【0041】

【発明の効果】本発明によるキレート金属錯体を有機EL素子の有機キャリア輸送層、有機発光層のうちいずれか、又は双方に用いると、良好な発光特性を得ることができ、これより本発明によるキレート金属錯体はキャリア輸送材料として優れ、また、発光材料としても、優れた特性を示すことが分かった。

【図面の簡単な説明】

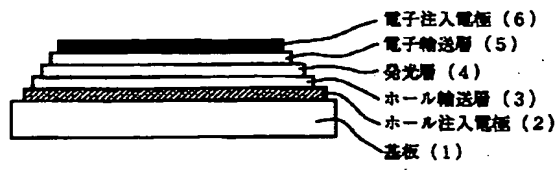
【図1】本発明に係る3層構造の有機エレクトロルミネッセント素子の概略構成図である。

【図2】本発明に係る2層構造の有機エレクトロルミネッセント素子の概略構成図である。

【符号の説明】

- 1…基板
- 2…ホール注入電極
- 3…ホール輸送層
- 4…発光層
- 5…電子輸送層
- 6…電子注入電極

【図 1】



【図 2】

